

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 82105962.3

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 F 10/00**  
**C 08 F 4/64**

②② Anmeldetag: 03.07.82

③① Priorität: 09.07.81 DE 3127133

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 19.01.83 Patentblatt 83/3

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
 BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
 Postfach 80 03 20  
 D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

⑦② Erfinder: Kaminsky, Walter, Prof. Dr.  
 Buschweg 52  
 D-2080 Pinneberg(DE)

⑦② Erfinder: Hähnsen, Heinrich, Dr.  
 Dorfstrasse 24  
 D-2071 Delingsdorf(DE)

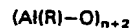
⑦② Erfinder: Külper, Klaus, Dr.  
 Schützenstrasse 26  
 D-2000 Hamburg 50(DE)

⑦② Erfinder: Woldt, Rüdiger, Dr.  
 Am Galgenberg 21  
 D-3140 Lüneburg(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Olefinen der Formel  $\text{CH}_2\text{CHR}$  mit  $\text{R}=\text{H}$  oder  $\text{C}_1\text{-}_{10}$  Alkyl, allein oder in Mischung, ggf. mit  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$   $\alpha,\omega$  Diolefinen in Lösungsmitteln, flüssigen Monomeren oder der Gasphase bei Temperaturen zwischen  $-50$  und  $200^\circ\text{C}$  mittels eines Katalysatorsystems aus einer löslichen halogenhaltigen Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel

für lineares Aluminoxan und/oder



für cyclisches Aluminoxan, in der  $n$  eine Zahl von 4 bis 20 und  $\text{R}$  ein Methyl- oder Ethylrest, bevorzugt ein Methylrest, ist.



in der  $\text{R}$  Cyclopentadienyl oder ein  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylrest oder ein Halogen, insbesondere Chlorid, ist,  $\text{Me}$  ein Übergangsmetall, insbesondere Zirkonium,  $\text{Hal}$  ein Halogen, insbesondere Chlorid, ist, und einer Aluminium enthaltenden Verbindung des Aluminoxan-Typs mit den allgemeinen Formeln



EP 0 069 951 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen

Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und/oder anderen Olefinen unter Verwendung neuer Ziegler-Katalysatorsysteme. Es handelt sich insbesondere um ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Copolymeren von Ethylen mit anderen  $\alpha$ -Olefinen, wie Propylen, Buten und Hexen bei Temperaturen zwischen  $-50$  bis  $200^{\circ}\text{C}$  mittels eines löslichen, halogenhaltigen Ziegler-Systems aus einer halogenhaltigen Übergangsmetallverbindung und einer Sauerstoff enthaltenden Aluminiumalkylverbindung.

Seit 1955 ist bekannt, daß Kombinationen von Übergangsmetallverbindungen mit Hauptgruppenmetallalkylen, die sogenannten Ziegler-Katalysatoren, befähigt sind, auch bei niedrigem Druck Ethylen zu polymerisieren. Ferner sind aus DE-OS 26 08 863 und 26 08 333 derartige Polymerisationsverfahren bekannt, bei denen halogenfreie Ziegler-Katalysatoren eingesetzt werden, die aus Bis(cyclopentadienyl)titan- oder zirkondialkyl und Aluminoxanen bestehen. Mit diesen Katalysatoren können bereits recht hohe Polymerisationsaktivitäten erhalten werden, jedoch ist die Herstellung der halogenfreien Übergangsmetallverbindungen aufwendig, und gerade bei tieferen Polymerisationstemperaturen zeigen diese eine geringe Polymerisationsaktivität.

Bekannt sind außerdem Olefin-Polymerisationskatalysatoren (US-PS 3 242 099), die z. B. aus Bis(cyclopentadienyl)titan-dichlorid und einer oligomeren Aluminiumverbindung der

R  
|

Formel  $-\text{Al}-\text{O}-$  (mit  $\text{R} = \text{Alkyl- oder Aryl-Radikal}$ ) bestehen können, wobei die Aluminiumverbindung durch Zugabe von Wasser zu einer Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung, z. B. einem Aluminiumtrialkyl, hergestellt wird.

Schließlich sind noch Katalysatoren bekannt (DE-AS 1 056 616), die aus Cyclopentadienylverbindungen des Titans, Zirkoniums oder Vanadiums sowie aus Aluminiumalkylen oder -alkylhalogeniden bestehen.

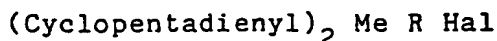
5

Alle diese Katalysatorsysteme des Standes der Technik besitzen den Nachteil, daß ihre Polymerisationsaktivität gering ist.

- 10 In der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren vorgeschlagen, das einen Katalysator benutzt, der von leicht zugänglichen (käuflichen) Übergangsmetallkomponenten ausgeht und zudem noch den zweiten Vorteil besitzt, bei den üblichen Polymerisationstemperaturen zwischen 40 und 80°C höhere
- 15 Polymerisationsaktivitäten aufzuweisen als entsprechende halogenfreie Systeme. Die außerordentlich hohe Polymerisationsaktivität gestattet es, auch höhere  $\alpha$ -Olefine in die Polyethylenmatrix einzubauen. Mit anderen löslichen Systemen lassen sich diese Olefine nur schwer polymerisieren. Im
- 20 Vergleich zu anderen halogenhaltigen Systemen, bei denen hohe Konzentrationen an Titan-, Aluminium- und/oder Magnesiumchloriden verwendet werden, enthält der vorgeschlagene Katalysator nur wenig Halogen an der Übergangsmetallverbindung, die mit Konzentrationen bis herab zu  $10^{-10}$  mol/l
- 25 eingesetzt wird. Hierdurch werden Korrosionen in den Polymerisationsanlagen stark vermindert. Außerdem sind die produzierten Polyolefine halogenärmer als die nach den bisher geübten Verfahren, die Ziegler-Katalysatoren einsetzen. Die Löslichkeit der Komponenten und des sich bil-
- 30 denden Mischkatalysators gestatten sehr einfache Dosier- und Verarbeitungsschritte.

- Die Polymerisation von Olefinen der Formel  $\text{CH}_2\text{CHR}$  mit  $\text{R}=\text{H}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  Alkyl, allein oder in Mischung, ggf. mit  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$
- 35  $\alpha,\omega$ -Diolefinen, wird im vorgeschlagenen Verfahren mit einem Katalysator durchgeführt, der aus den folgenden Komponenten besteht:

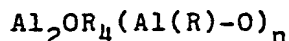
1. einer Übergangsmetall enthaltenden Verbindung der allgemeinen Formel



- 5 in der R Cyclopentadienyl oder ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylrest oder ein Halogen, insbesondere Chlorid, ist, Me ein Übergangsmetall, z.B. Titan, insbesondere Zirkonium, Hal ein Halogen, insbesondere Chlorid

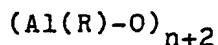
10

2. einer Aluminium enthaltenden Verbindung des Aluminoxan-Typs mit den allgemeinen Formeln



15

für lineares Aluminoxan und



- 20 für cyclisches Aluminoxan, in der n eine ganze Zahl von 4 bis 20 und R ein Methyl- oder Ethylrest, bevorzugt ein Methylrest, ist.

Vorzugsweise wird so gearbeitet, daß die Polymerisation in  
25 Gegenwart eines Katalysatorsystems aus Bis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid oder Bis(cyclopentadienyl)zirkoniummonomethylmonochlorid und Methylaluminoxan durchgeführt wird.

Es ist vorteilhaft, wenn bei der Polymerisation in Lösungsmitteln Aluminoxan-Konzentrationen von  $10^{-8}$  bis  $10^{-1}$  mol/l  
30 sowie Übergangsmetall und Aluminium im atomaren Verhältnis von 10 : 1 bis  $10^8$  : 1 angewendet werden. Die Polymerisationstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 20 und  $120^\circ\text{C}$ .

35 Es ist zweckmäßig, zur gesteuerten Dichteregulierung des zu erzeugenden Polyethylens, die Polymerisation von Ethylen in Gegenwart kleiner Mengen von bis zu 10 Gew.-% längerkettigen  $\alpha$ -Olefinen oder Gemischen (z.B. Buten-1, Propen, Hexen-1)

durchzuführen. So lassen sich Polyethylene mit solchen Eigenschaften erzeugen, wie sie bisher durch energieaufwendige Hochdruckverfahren erhalten wurden.

- 5 Das vorgeschlagene Katalysatorsystem gestattet es ferner, Copolymerisate aus Ethylen und Propen beliebiger Zusammensetzung zu erzeugen, wobei die Propeneinheiten statistisch in ataktischer Form eingebaut werden.
- 10 Estaunlicherweise ist das Katalysatorsystem geeignet für die Polymimerisation in Lösungsmitteln, in den flüssigen Monomeren oder in der Gasphase. Das mittlere Molekulargewicht der gebildeten Polymeren läßt sich durch Wasserstoffzugabe und/oder durch die Variation der Temperatur steuern.
- 15 Bei tieferen Temperaturen werden höhere, bei höheren Temperaturen niedrigere Molekulargewichte eingestellt.

- Ein weiterer Vorteil ist ferner die leichte Zugänglichkeit der Katalysatorkomponenten. Das Bis(cyclopentadienyl)zirkondichlorid ist käuflich. Daraus können in einstufigen
- 20 Reaktionen auch die entsprechenden Monoalkylmonochloridverbindungen hergestellt werden.

- Im Vergleich zu Polymerisationen mit halogenfreien Katalysatorsystemen werden mit den vorgeschlagenen halogenhaltigen Katalysatoren deutlich höhere Aktivitäten erzielt. Die Aktivitätssteigerung liegt bei mindestens ca. 30 %, wenn man von der halogenfreien Schwermetallkomponente Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl zu dem entsprechenden Dihalogenid übergeht.
- 25
  - 30

- Überraschend ist es auch, daß bei Verwendung des Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdihalogenids oder -monoalkylmonohalogenids eine signifikant bessere Aktivität gefunden wurde als
- 35 bei Verwendung der analogen Titanverbindungen. Bei der in

der Praxis wichtigen Polymerisationstemperatur von 70°C, bei der sich die Bis(cyclopentadienyl)titanverbindungen bereits zersetzen und somit nicht einsetzbar sind, erzielt man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit den Zirkonverbindungen Aktivitäten, die um den Faktor 10 und mehr über denjenigen liegen, die man mit den entsprechenden Titanverbindungen als Katalysatorkomponente bei einer Temperatur von 20°C erhält. Aber auch bei gleicher oder vergleichbar niedriger Polymerisationstemperatur ist die Aktivität der Zirkon-Katalysatoren der Erfindung höher als diejenige von Katalysatoren, die entsprechende Titanverbindungen als Schwermetallkomponente enthalten. Diese Verbesserung der Aktivität ist umso erstaunlicher als nach dem Stand der Technik (aus der DE-AS 1 065 616) bekannt war, daß Katalysatorsysteme wie  $\text{ZrCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  oder Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid/ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  eine Polymerisationsaktivität aufweisen, die um Größenordnungen geringer ist als die entsprechender Systeme, bei denen aber die Zirkoniumverbindung durch die analoge Titanverbindung ersetzt ist.

20

Für die hohe Aktivität, die beim erfindungsgemäßen Verfahren erzielt wird, ist neben der Wahl der Schwermetallkomponente auch die Verwendung bestimmter Aluminoxane als Cokatalysator von Bedeutung. Vorteilhaft ist der Einsatz länger-kettiger, oligomerer Aluminoxane. Durch Zugabe von Wasser zu z. B. Aluminiumtrimethyl - wie es in der US-PS 3 242 099 angegeben ist - erhält man Aluminoxane, die zusammen mit der Schwermetallkomponente kein hochaktives Katalysatorsystem ergeben.

30

Das besonders aktive Methylaluminoxan läßt sich durch vorsichtige Hydrolyse von Aluminiumtrimethyl in Toluol durch Hydratwasser des Kupfersulfatpentahydrat herstellen. Durch Stehenlassen der Lösungen bilden sich die länger-kettigen, linearen und cyclischen, besonders aktiven Aluminoxane.

Gerade erst die auf diese Art hergestellten Methylaluminoxane hohen Kondensationsgrades von 6 und mehr ergeben, in Kombination mit den Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumverbindungen, die hohe Polymerisationsaktivität bereits bei Übergangsmetallkonzentrationen, die unter  $10^{-6}$  mol/l liegen, sie führen auch mit den analogen Schwermetallverbindungen, z.B. den entsprechenden Titanverbindungen, zu einem sprunghaften Anstieg der Aktivität.

10 Darüberhinaus ist das Katalysatorsystem befähigt, wegen der Stabilität der Komponenten, auch nicht ganz reines Ethylen zu polymerisieren, so daß aufwendige Reinigungsschritte für die Entfernung von Fremdbestandteilen aus dem Ethylen entfallen können.

15 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

#### Beispiel 1

##### 20 Herstellung von Methylaluminoxan

37,5 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (0,15 mol, entsprechend 0,75 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) werden in 250 ml Toluol suspendiert, mit 50 ml Trimethylaluminium (0,52 mol) versetzt und bei  $20^\circ\text{C}$  zur Reaktion  
25 gebracht. Nach 24 Stunden Reaktionszeit sind ca. 0,9 mol Methan entwickelt worden. Anschließend wird die Lösung von festem Kupfersulfat abfiltriert. Durch Abziehen des Toluols werden 14,5g Methylaluminoxan (50 % der Theorie) erhalten. Das in Benzol kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht liegt bei  
30 850, der mittlere Oligomerisationsgrad bei 14,7.

##### Katalysatorherstellung und Polymerisation

In einem 1 Liter Glasautoklaven wurden nach Ausheizen und Spülen mit Argon 330 ml Toluol vorgelegt und auf  $+90^\circ\text{C}$   
35 thermostatisiert. Anschließend wurden 300 mg (5,0 mmol Aluminiumeinheiten) Methylaluminoxan zugegeben. Nach kurzer Rührzeit (1 min) wurde 0,1 ml einer toluolischen Lösung von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \text{Zr Cl}_2$  ( $3,33 \cdot 10^{-8}$  mol) zugegeben und nach einer weiteren Minute Ethylen bis zu einem Druck von 8 bar aufgepreßt. Die klare Reaktionslösung wurde aufgrund des

entstehenden Polyethylens immer viskoser, so daß der Ansatz nach 20 Minuten durch Zugabe von n-Butanol abgebrochen wurde. Der n-Butanolzusatz bewirkte neben der sofortigen Zerstörung des Katalysators auch den Ausfall des entstandenen Polyethy-  
 5 lens. Das Polymere wurde anschließend filtriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 13,6 g. Das mittlere Molekulargewicht wurde viskosimetrisch mit 91.000 bestimmt. Daraus errechnet sich eine Aktivität von  $1,7 \cdot 10^6$  gPE/g Zr h bar. Diese ist um 30 % höher  
 10 als im vergleichbaren halogenfreien System mit  $1,2 \cdot 10^6$  gPE/g Zr h bar.

#### Beispiel 2

15 Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden in Abänderung  $3,4 \cdot 10^{-7}$  ml  $(C_5H_5)_2 Ti Cl_2$ , 295 mg (4,1 mmol) Aluminoxan eingesetzt und bei 20°C polymerisiert. Die Ausbeute betrug nach 0,5 Stunden 5,7 g mit einem mittleren Molekulargewicht über 1.000.000. Dies entspricht  
 20 einer Aktivität von 90.000 g PE/g Ti h bar.

#### Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet. In Abänderung  
 25 wurden  $3,33 \cdot 10^{-8}$  mol  $(C_5H_5)_2 Zr (CH_3) Cl$  und 5,2 mol Aluminoxan eingesetzt. Nach einer Polymerisationszeit von 10 Minuten bei 70°C ergab sich eine Polymerisationsaktivität von  $0,8 \cdot 10^6$  g PE/g Zr h bar.

#### 30 Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, wobei jedoch in nur 100 ml Toluol das Aluminoxan gelöst wurde. Nach kurzer Rührzeit (3 min) wurde eine toluolische Lösung von  $(C_5H_5)_2$   
 35  $Zr Cl_2$  ( $1,66 \cdot 10^{-6}$  mol) zugegeben und nach weiteren 3 Minuten Propen aufgepreßt und zwar solange, bis das Gesamtflüssigkeitsvolumen im Autoklaven 330 ml betrug. Anschließend lief die Propenpolymerisation unter Rühren noch 44 Stunden bei 20°C weiter, wobei die Reaktionslösung



immer viskoser wurde. Danach wurde das überschüssige Propen abgeblasen, der Kontakt durch Zugabe von wenig Methanol zerstört und die verbleibende zähflüssige Phase mit ca. 400 ml Petrolether versetzt. Anschließend wurde zentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und das verbleibende ataktische Polypropylen nachgetrocknet. Die Ausbeute betrug 105 g. Das mittlere Molekulargewicht wurde viskosimetrisch mit 5.000 bestimmt.

10 Beispiel 5

Es wurde analog Beispiel 1 gearbeitet, jedoch mit Abänderung daß Ethylen mit Buten-1 bei 60°C copolymerisiert wurde. Dazu wurden zusätzlich 5,6 g Buten-1 über eine Druckburette zugegeben und kurz darauf Ethylen bis zu einem Druck von 8,5 bar aufgepreßt. Nach 2 Minuten fiel weißes Copolymerisat aus. Die Ausbeute betrug 6,5 g. Die Dichte des Copolymerisates betrug nur 0,947 g/ml gegenüber 0,96 bei reinem Polyethylen.

20 Beispiel 6

In dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen und vorbehandelten Glasautoklaven wurden 50 ml Toluol vorgelegt und auf die Versuchstemperatur von +20°C thermostatisiert. Anschließend wurden 130 mg (2,2 mmol Aluminiumeinheiten) Methylaluminioxan, hergestellt gemäß Beispiel 1, zugegeben. Nach kurzer Rührzeit (3 min.) wurde eine toluolische Lösung von  $(C_5H_5)_2 Zr Cl_2$  ( $6,66 \cdot 10^{-7}$  mol) zugegeben und danach 50 ml Hexen-1 zupipettiert. Nach einer Rührzeit von 150 Stunden wurde die Polymerisation durch Zugabe von wenig Methanol abgebrochen. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurde, analog wie in Beispiel 4 beschrieben, durchgeführt. Die Ausbeute betrug 8,4 g ataktisches, glasklares Polyhexen.

35 Beispiel 7

Analog zu den Beispielen 1 bis 6 wurden zur Erzeugung eines Ethylen-Hexen-Copolymerisates 190 ml Toluol und 10 ml Hexen-1 vorgelegt und auf die Versuchstemperatur von 60°C thermostatisiert. Anschließend wurden 200 mg (3,4 mmol Aluminiumeinheiten) Methylaluminioxan, hergestellt gemäß Bei-

spiel 1, zugegeben. Nach kurzer Rührzeit von ca. 5 Minuten wurden 0,5 ml einer  $8,0 \cdot 10^{-4}$  molaren, toluolischen Lösung von  $(C_5H_5)_2 Zr Cl_2$  zupipettiert und im Anschluß daran Ethen bis zu einem Druck von 8,5 bar aufgepreßt. Nach  
5 einer Polymerisationsdauer von 25 Minuten mußte der Kontakt durch Zugabe von Ethanol zerstört werden, da der Autoklav mit Polymeren gefüllt war. Die Aktivität ergab sich bei einer Ausbeute von 9,2 g zu  $4 \cdot 10^5$  g Polymer/g Zr h bar. Die Dichte wurde zu  $0,941 \text{ g/cm}^3$  bestimmt.

10

#### Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Die Vorbereitungen erfolgten wie bei Beispiel 1.

Zu 250 ml auf  $20^\circ C$  thermostatisiertes Toluol wurden

15 0,5  $10^{-3}$  mol Aluminiumtrimethyl gegeben und während 25 Minuten tropfenweise mit  $0,4 \cdot 10^{-3}$  mol Wasser unter Rühren versetzt. Nach weiteren 5 Minuten Nachreaktionszeit wurde die Lösung mit  $0,5 \cdot 10^{-7}$  mol  $(C_5H_5)_2 TiCl_2$  versetzt, Ethylen bis 8 bar aufgepreßt und eine Stunde lang polymeri-  
20 siert. Das Polymere wurde anschließend filtriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet. Der mittlere Oligomerisationsgrad des Aluminoxans betrug 3 bis 5. Die Ausbeute betrug 4,9 g. Dies entspricht einer Aktivität von 28.000 g Polyethylen/g Ti h bar.

25

#### Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Es wird wie in Beispiel 8 gearbeitet, jedoch wird  $(C_5H_5)_2 TiCl(CH_3)$  anstelle des Dichlorids eingesetzt. Die Ausbeute  
30 betrug nach 1 Stunde Reaktionszeit 2,6 g. Dies entspricht einer Aktivität von 15.000 g Polyethylen/g Ti h bar.

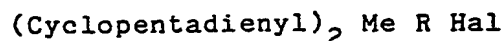
#### Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

35 Es wurde analog Beispiel 8 gearbeitet. Geändert wurde die Toluolmenge auf 330 ml, die Reaktionstemperatur auf  $70^\circ C$ , und als Übergangsmetallverbindung wurden 0,33 mol  $(C_5H_5)_2 ZrCl_2$  eingesetzt. Die Aktivität des Katalysators ergab sich zu 390.000 g Polyethylen/g Zr h bar.

Patentansprüche

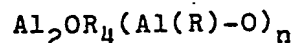
1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Olefinen der Formel  $\text{CH}_2\text{CHR}$  mit  $\text{R}=\text{H}$  oder Alkyl  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , allein oder in Mischung, ggf. in Mischung mit  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$   $\alpha, \omega$  Diolefinen, in Lösungsmitteln, flüssigen Monomeren oder der Gasphase bei Temperaturen zwischen  $-50$  und  $200^\circ\text{C}$  mittels einer löslichen, halogenhaltigen Übergangsmetallverbindung und Aluminoxanen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems durchgeführt wird, das aus folgenden Komponenten besteht:

- a) einer Übergangsmetall enthaltenden Verbindung der allgemeinen Formel

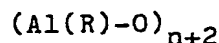


- in der R Cyclopentadienyl oder ein  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylrest oder ein Halogen, insbesondere Chlor, ist, Me ein Übergangsmetall, insbesondere Zirkonium, Hal ein Halogen, insbesondere Chlor

- b) einer Aluminium enthaltenden Verbindung des Aluminoxan-Typs mit den allgemeinen Formeln



- für lineares Aluminoxan und



- für cyclisches Aluminoxan, in der n eine Zahl von 4 bis 20, und R ein Methyl- oder Ethylrest, bevorzugt ein Methylrest, ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid oder Bis(cyclopentadienyl)zirkoniummonomethylmonochlorid und Methylaluminoxan, durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß bei der Polymerisation in Lösungsmitteln Aluminokonzentrationen von  $10^{-8}$  bis  $10^{-1}$  mol/l sowie Übergangsmetall und Aluminium im atomaren Verhältnis von  
5 10 : 1 bis  $10^8$  : 1 angewendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisation von Ethylen bei Übergangsmetallkonzentrationen von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  mol/l durchgeführt  
10 wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisation mit verunreinigtem Ethylen ohne Erhöhung der Katalysatorkonzentration durchgeführt wird.  
15
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisationstemperatur zwischen 20 und  $120^{\circ}\text{C}$  liegt.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß Ethylen mit Propylen copolymerisiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Copolymerisation von Ethylen mit anderen  $\alpha$ -Olefinen,  
25 vorzugsweise Buten und Hexen, durchgeführt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0069951

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 5962

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)														
X	--- DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, Band 182, Heft 4, 16. April 1981, Seiten 1127-1134, Hüthig und Wepf Verlag, Basel, CH. JAROSLAV CIHLAR et al.: "Polymerization of ethylene catalyzed by titanocene systems, 2. Catalytic systems Cp2 TiRCl/oxyaluminium compounds" * Seite 1133, Tabelle 2, Nr. 3 und 7 *	1-8	C 08 F 10/00 C 08 F 4/64														
D,X	--- US-A-3 242 099 (R.M. MANYIK et al.) * Ansprüche 1,3,5; Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 3, Zeile 55; Spalte 4, Zeilen 4-63 * & DE - A - 1 545 070	1-8															
A	--- ANGEWANDTE CHEMIE, Band 92, Heft 5, Mai 1980, Seiten 396-402, Verlag Chemie, Weinheim, DE. H. SINN et al.: "Lebende Polymere" bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität" * Seite 401, Spalte 1, Zeile 43 - Spalte 2, Zeile 18 * -----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)  C 08 F 10/00 C 08 F 10/02 C 08 F 10/04 C 08 F 10/06 C 08 F 10/08 C 08 F 10/10 C 08 F 10/12 C 08 F 10/14 C 08 F 110/00 C 08 F 110/02 C 08 F 110/04 C 08 F 110/06 C 08 F 110/08 C 08 F 110/10 C 08 F 110/12 C 08 F 110/14 C 08 F 210/00 C 08 F 210/02 -/-														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-10-1982	Prüfer WEBER H.														
<div>EPA Form 1503 03 82</div> <table><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Seite 2

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 08 F 210/04 C 08 F 210/06 C 08 F 210/08 C 08 F 210/10 C 08 F 210/12 C 08 F 210/14 C 08 F 210/16 C 08 F 4/64 C 08 F 4/62 C 08 F 4/60
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>22-10-1982</b>	Prüfer <b>WEBER H.</b>	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	